

PAT-NO: JP411015197A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11015197 A
TITLE: ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER
PUBN-DATE: January 22, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IZUMI, ICHIRO	
NISHIHARA, YOSHIKAZU	
MIKURIYA, YOSHIHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MINOLTA CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09167024
APPL-DATE: June 24, 1997

INT-CL (IPC): G03G009/087 , G03G009/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrostatic charge image developing toner superior in fluidity and chargeability and capable of preventing occurrences of smear and offset and filming at the time of copying.

SOLUTION: This electrostatic charge image developing toner is composed of at least a binder resin, a polyethylene wax, a polypropylene wax, and a colorant, and the binder resin is a styrenic copolymer containing methyl methacrylate in an amount of 5-30 weight% of the total monomer components in terms of the monomer components, and this styrenic copolymer has a number average molecular weight 2,000-10,000 and a ratio of a weight average molecular weight to a number average molecular weight is in the range of 20-90.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよび着色剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂がモノマー成分に換算してメタクリル酸メチルをモノマー成分総重量に対して5～30重量%含有するスチレン系共重合体であり、このスチレン系共重合体の数平均分子量が2,000～10,000の範囲および重量平均分子量/数平均分子量が20～90の範囲にあることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスの合計添加量がバインダー樹脂100重量部に対して2～10重量部であり、ポリプロピレンワックスおよびポリエチレンワックスの添加重量比が10:1～1:10であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 ポリプロピレンワックスの軟化点が130～160℃であり、ポリエチレンワックスの軟化点が100～150℃であって、ポリプロピレンワックスの軟化点がポリエチレンワックスの軟化点より高いことを特徴とする請求項1または2記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機やプリンター等の画像形成装置において、感光体に形成された静電荷像を現像するのに使用されるトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真装置等の画像形成装置の定着方式としては、圧力定着方式、フラッシュ定着やオープン定着等の非接触加熱定着方式、熱ロール定着等の接触加熱定着方式等が採用されている。特に接触加熱定着方式は圧力定着方式に比べ高速化が可能であり、また非接触加熱定着方式に比べ熱効率が高く、比較的低温の熱源を用いることができ、装置の小型化やエネルギーの節約を図ることができるため、最も普及している定着方式である。

【0003】近年、このような接触加熱定着方式の電子写真装置に対して、さらなる高速化や省エネルギー化が要求されている。このためトナーに対して低温定着特性が要求されている。低温定着が実現すれば電子写真装置の省エネルギー化を図れるばかりでなく、ウォームアップ時間も短縮することができ、より快適な操作性を得ることができる。

【0004】このような接触加熱定着方式においては、例えば、熱ロール定着方式による定着時に像を構成するトナーの一部が熱ロールの表面に転移し、これが次に送られてくる転写紙に再転移して画像を汚染するオフセット現象の発生や、現像時のトナー飛散による装置内での

トナー汚染が問題となっていた。オフセット現象を防止する技術として、例えば、ポリプロピレンワックスをオフセット防止剤（離型剤）としてトナー中に添加する技術（例えば特開昭49-65231号公報）が知られている。

【0005】また、近年においては、電子写真による複写速度の高速化や多機能化に伴い、自動原稿送り装置や両面複写装置を搭載した複写機が標準になっている。これらの装置による原稿送り時、または裏面複写や多色複写時の2回目の複写工程において紙送時にローラーで複写画像表面がこすられて、画像ににじみや汚れが発生する等の問題が生じている。複数の複写画像を重ねて複写機内に一時保管したものを2回目の複写のために紙送りローラーで1枚づつ取り出す際にも同様な現象がみられ、画質の低下が引き起こされる。このような問題を有するトナーはスミア性が悪いと言われている。スミア性を改良する方法としては、ポリエチレンワックスのトナー中への添加が有効であること（例えば特開平4-313762号公報）が知られている。

【0006】しかしながら、オフセット性およびスミア性を同時に改良するために前述のポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスを併用すると、フィルミングが発生し、トナーの流動性や帯電性の低下が起こるという新たな問題が発生している。この問題は、ポリエチレンワックスはバインダー樹脂との相溶性が悪いために、一般に採用される混練・粉碎法によるトナーの製造において、粉碎工程でワックス、特にポリエチレンワックスがトナー粒子表面に遊離することが原因となっていると考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は複写時のスミア、オフセットおよびフィルミングの発生を防止できる、流動性や帯電性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくともバインダー樹脂、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよび着色剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂がモノマー成分に換算してメタクリル酸メチルをモノマー成分総重量に対して5～30重量%含有するスチレン系共重合体であり、このスチレン系共重合体の数平均分子量が2,000～10,000の範囲および重量平均分子量/数平均分子量が20～90の範囲にあることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0009】トナーをかかると構成にすることにより、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスを併用した場合でも複写時のスミア、オフセットおよびフィルミングの発生を防止できる、流動性や帯電性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することが可能になった。

3

【0010】本発明のトナーを構成するバインダー樹脂は、モノマー成分に換算してメタクリル酸メチルをモノマー成分総重量に対して5〜30重量%、好ましくは5〜25重量%含有するスチレン系共重合体である。このようなスチレン系共重合体をバインダー樹脂として用いることにより、バインダー樹脂が硬くなり、定着後のトナー画像においてもこすれに対する強度が向上し耐スミア性が向上する。またトナー製造時の粉碎時に微粉の発生を抑えることができ、トナーの感光体へのフィルミ

ングも生じにくくなる。さらにポリエチレンワックスの添加量を低下させても十分な耐スミア性を得ることができ、フィルミングの発生を防止することができる。

【0011】さらに本発明においては、上記スチレン系共重合体として、数平均分子量が2,000〜10,000の範囲、好ましくは2,500〜8,000の範囲にあり、且つ重量平均分子量/数平均分子量が20〜90、好ましくは30〜80の範囲にあるものを用いる。数平均分子量が2,000より小さいとトナーの耐熱性が低下し、10,000より大きくなると定着性が低下する。また重量平均分子量/数平均分子量が20より小さいと耐オフセット性が低下し、90より大きいと定着性が低下する。またスチレン系共重合体の軟化点は110〜130℃であることが定着性の観点から好ましい。

【0012】本発明のスチレン系共重合体は、スチレン系モノマー、メタクリル酸メチルおよび必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得るモノマーを共重合して合成される。この際に、得られた共重合体におけるメタクリル酸メチルの含有量が上述した範囲になるように、メタクリル酸メチルの使用量を調整して合成すればよい。また、メタクリル酸メチルを含有したスチレン系共重合体と、メタクリル酸メチルを含有しないスチレン系共重合体とを混合してバインダー樹脂を調製してもよく、この場合には混合後のバインダー樹脂(スチレン系共重合体)におけるメタクリル酸メチルの含有量が上述した範囲となるように調整して混合すればよい。

【0013】スチレン系共重合体を構成するスチレン系モノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマーおよびその誘導体が挙げられ、これらモノマーは単独で、または2種以上混合して用いることができる。スチレン系モノマーはスチレン系共重合体を構成するモノマー成分総重量のうち50〜85重量%、好ましくは55〜80重量%の割合で用いられる。

【0014】スチレン系モノマーと共重合し得るモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-

4

(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシルおよびメタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシルおよびアクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等のビニル系モノマーが挙げられ、これらモノマーは単独で、または2種以上混合して用いることができる。好ましいものはメタクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数1〜17)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数1〜17)である。

【0015】本発明においては、バインダー樹脂として、低分子量体スチレン系共重合体と高分子量体スチレン系共重合体とを混合して用いることが好ましい。低分子量体スチレン系共重合体は、数平均分子量2,000〜10,000、重量平均分子量/数平均分子量1.5〜5のものである。高分子量体スチレン系共重合体としては、このような低分子量体スチレン系共重合体と混合してバインダー樹脂を調製するに際して、得られるバインダー樹脂の数平均分子量が2,000〜10,000の範囲、且つ重量平均分子量/数平均分子量が20〜90の範囲になるように分子量が調整されたものが使用可能である。

【0016】高分子量体スチレン系共重合体としては、上述したスチレン系共重合体の合成で使用したスチレン系モノマー成分およびこれと共重合し得るモノマーを使用して調製すればよい。その際、高分子量体スチレン系共重合体を構成するモノマー成分総重量に対してスチレン系モノマーは50〜80重量%、好ましくは55〜75重量%使用する。または低分子量体スチレン系共重合体としても高分子量体スチレン系共重合体と同様に、スチレン系モノマー成分およびこれと共重合し得るモノマーを使用して調製すればよい。その際、低分子量体スチレン系共重合体を構成するモノマー成分総重量に対してスチレン系モノマーは50〜90重量%、好ましくは55〜85重量%使用する。

【0017】本発明においては、低分子量スチレン系共重合体としてメタクリル酸メチルをモノマー成分として

5

含有しないスチレン系共重合体を使用し、これと混合して用いる高分子量体スチレン系共重合体としてメタクリル酸メチルをモノマー成分として含有するスチレン系共重合体を使用することが好ましい。

【0018】この場合高分子量体スチレン系共重合体には、メタクリル酸メチルを、高分子量体スチレン系共重合体を構成するモノマー成分総重量に対して10～60重量%、好ましくは10～50重量%含有させることが好ましい。そうすることにより、トナーバインダー樹脂が固くなり、定着後のトナー画像においても、こすれに対する強度が向上し、耐スミア性が向上する。また、トナー製造時の粉碎時に微粉の発生を抑えることができ、トナーの感光体へのフィルミングも生じにくくなる。

【0019】低分子量体スチレン系共重合体には、メタクリル酸メチルモノマーを含有させないようにすることが好ましい。メタクリル酸メチルモノマーを含有させない方が定着性をより有効に確保できるためである。なお、高分子量体および低分子量体、それぞれの製造において使用されるスチレン系モノマーおよび所望のモノマーについては、同一のモノマーを使用する必要はなく、任意のモノマーを選択して使用することができる。

【0020】スチレン系共重合体を製造するにあたっては、従来からの重合方法、例えば、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を採用し、合成時の反応温度、反応時間および触媒等を適宜選択することにより分子量を調整することができるが、生産性、作業容易性等の観点から溶液重合法を採用することが好ましい。

【0021】溶液重合法によって例えば高分子量体および低分子量体を製造する場合、具体的には上記高分子量体は各種モノマーを溶解させ得る沸点100℃以上の有機溶媒、例えば、トルエン、キシレン等に各種モノマーを溶解し、窒素雰囲気下、80～110℃で5～10時間反応させることにより製造される。生産性と作業容易性の観点からは、各種モノマーをトルエンに溶解し、窒素雰囲気下80℃で3時間反応させた後、さらに110℃で10時間反応させることが好ましい。また、上記低分子量体は各種モノマーを溶解させ得る沸点100℃以上の有機溶媒、例えば、トルエン、キシレン等に各種モノマーを溶解し、窒素雰囲気下、80～110℃で2～10時間反応させることにより製造される。生産性と作業容易性の観点からは、各種モノマーをトルエンに溶解し、窒素雰囲気下80℃で3時間反応させた後、さらに110℃で3時間時間反応させることが好ましい。

【0022】本発明で使用するバインダー樹脂は、上記で得られた高分子量体バインダー樹脂と低分子量体バインダー樹脂の混合物を用いる。これらの高分子量体および低分子量体を混合するに際しては、混合して得られる混合バインダー樹脂を構成するモノマー成分総重量から換算して、メタクリル酸メチルモノマー成分の割合が5～30重量%、好ましくは5～25重量%含有されるよ

6

うに高分子量体および低分子量体を混合する。メタクリル酸メチルの含有量が5重量%未満ではメタクリル酸メチルの添加効果がなく、すなわちバインダー樹脂の強靱性の向上に伴うスミア性、オフセット性およびフィルミング性の向上が達成されなくなり、一方、30重量%を越えると当該バインダー樹脂が固くなりすぎ、粉碎し難く、所定粒径のトナー粒子を得ることが困難になる。

【0023】なお、本発明において分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した値を示し、軟化点はフローテスターにより測定した値を示す。

【0024】本発明のトナーに含有されるポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよび着色剤等の分散性を向上させるためにバインダー樹脂に酸価を付与しても良い。例えば、酸価は(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸の量を調整してスチレン系共重合体樹脂に含有させることにより制御し、その値は1～30KOHmg/g、好ましくは3～10KOHmg/gが適当である。

【0025】本発明に使用するポリエチレンワックスは軟化点が100～150℃、好ましくは120～135℃の範囲のものを使用する。該ポリエチレンワックスの軟化点が100℃より低いと耐熱性が悪く、フィルミングを発生し易くなり、逆に150℃を越えるとスミア性が低下する。該ポリエチレンワックスは高密度または低密度いずれのものを用いてもよいが、スミア性向上の観点から高密度ポリエチレンを用いることが好ましい。

【0026】ポリエチレンワックスとは、ポリエチレン、例えば、高圧法ポリエチレンの熱分解によるもの、高圧でエチレンをラジカル重合して得られる高圧重合ポリエチレン、更にはエチレン又はエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセンなどの α -オレフィンとを遷移金属化合物触媒を用いて中・低圧重合することにより得られるものである。

【0027】本発明に使用するポリプロピレンワックスは軟化点が130～160℃、より好ましくは145～155℃が適当である。軟化点が130℃より低いと耐熱性が低下するのみならず、フィルミングを発生し易くなる。一方、160℃より高いとオフセット性が低下する。併用するポリエチレンワックスの軟化点より高い軟化点を有するポリプロピレンワックス、好ましくはその差が25℃以内のものを使用することにより高温オフセットが有効に防止される。

【0028】ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスの合計添加量はバインダー樹脂100重量部に対して2～10重量部、より好ましくは3～8重量部が適当である。該ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスの合計添加量がこれより少ないとオフセット性が低下し、多すぎるとトナーの流動性が悪く、ま

7

たフィルミングが発生し易くなる。

【0029】このうち、ポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスとの添加重量比は10:1~1:10であり、好ましくは10:1~1:1が適当である。ポリエチレンワックスの添加重量比がこれより少ないとフィルミングが発生し易くなり、多いとオフセット性が低下し易くなる。

【0030】本発明においては、ポリプロピレンワックスとポリエチレンワックス以外のワックス類、例えば、カルナバワックス、サゾールワックス、ライスワックス

【0031】本発明に使用される着色剤は特に限定されるものではなく、従来電子写真で使用されてきた着色剤を用いることができ、以下のものが例示できる。黒色顔料としては、カーボン・ブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、フェライト、マグネタイトなどを使用することができる。黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザー

【0032】赤色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B、パーマネントオレンジGTR、バルカンファストオレンジGG、パーマネントレッドF4RH、パーマネントカーミンFBなどを使用することができる。

【0033】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルーなどを使用することができる。

【0034】なお、これらの着色剤の添加量も特に限定的ではないが、通常、バインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部、好ましくは3~15重量部になるようにする。

【0035】本発明のトナーは、他の添加剤を添加含有していてもよく、荷電制御剤、磁性粉等を適宜配合してもよい。

【0036】荷電制御剤としては、トナーを正荷電制御したいときは正荷電制御剤、トナーを負荷電制御したいときは負荷電制御剤を用いることができる。本発明に使

8

用可能な正荷電制御剤としては、例えばニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物等が挙げられる。トリフェニルメタン系化合物としては、例えば特開昭51-11455号公報、特開昭59-100457号公報、特開昭61-124955号公報等に記載された化合物が使用可能である。また、4級アンモニウム塩系化合物としては、例えば特開平4-70849号公報等に記載された化合物が使用可能である。負荷電制御剤としてはサリチル酸金属錯体、含金アゾ染料、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物等が挙げられる。上記荷電制御剤は単独で、あるいは2種以上混合して使用可能であり、その添加量としてはバインダー樹脂100重量部に対して0.5~10重量部が好ましい。

【0037】また、磁性粉としては、フェライト、マグネタイト、鉄粉を単独あるいは混合して使用することができる。磁性粉を含有させることによってフィルミングの防止、トナーの飛散、コボレなどがより効果的に防止できる。また、スミア性およびオフセット性もさらに改良される。

【0038】磁性粉のトナー中での分散不良による帯電性の低下を防止するため、BET比表面積が2~15m²/g、好ましくは5~12m²/gの磁性粉を用いることが好ましい。BET比表面積が2m²/g未満ではトナー中での分散不良により帯電量の低下が生じ、15m²/gを越えても同様にトナー中での分散不良により帯電量の低下が生じる。

【0039】磁性粉の添加量はバインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部、好ましくは2~20重量部、より好ましくは2~10重量部である。1重量部未満ではトナー飛散が発生し装置内でのトナー汚染が問題となり、20重量部より多いと現像性の低下により画像濃度が低下する。

【0040】本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、公知の混練・粉碎法等により容易に製造することができる。少なくとも上記のバインダー樹脂、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、着色剤および所望によりその他の添加剤からなる混合物を混練押出機により混練し、混練物を冷却固化した後、粉碎、分級し、体積平均粒径5~14μm、好ましくは6~12μmのトナー粒子を得、所望により流動化剤やクリーニング助剤を添加して得られる。なお、粉碎工程においては、フェザーミル等の粉碎機により、一旦、2mm以下に粗粉碎した後、機械式粉碎機により所望粒径まで微粉碎してもよい。

【0041】所望により添加される流動化剤としては、シリカ微粒子、二酸化チタン微粒子、アミルナ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子、炭化ケイ素微粒子、炭化ホウ素微粒子、炭化チタン微粒子、炭化ジルコニウム微粒子、窒化ホウ素微粒子、窒化チタン微粒子、窒化ジルコ

ニウム微粒子、マグネタイト微粒子、二硫化モリブデン微粒子、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸マグネシウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子等が挙げられる。

【0042】なお、これらの微粒子は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコンオイル等で疎水化処理して用いることが望ましい。

【0043】流動化剤の量は、トナー100重量部に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いることが望ましい。

【0044】クリーニング助剤としては、乳化重合、ソープフリー乳化重合、非水分散重合等の湿式重合法または気相法等により造粒したスチレン系、アクリル系、メタクリル系、ベンゾグアナミン、シリコン、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種の有機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。添加量は通常トナー100重量部に対して0.01～1重量部である。

【0045】本発明の静電荷像現像用トナーはキャリアを使用しない1成分現像剤、キャリアとともに使用する2成分現像剤のいずれにおいても使用可能であるが、2成分現像剤として使用することが好ましい。本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコートキャリア、あるいはバインダー*

(バインダー樹脂Aの製造)

・スチレン	80重量部
・n-ブチルメタクリレート	20重量部
・ベンゾイルパーオキサイド	30重量部
・トルエン	500重量部

【0049】まず、以上の材料を、攪拌機、冷却管、温度計付きの反応容器に入れ、充分溶かした後、窒素気流を通じて酸素を追い出した。次に、徐々に80℃まで昇温し、80℃で3時間保った。さらに、110℃まで昇温し、3時間保った。その後、室温まで冷却し、その温度を保持した。生成物の少量だけを脱溶媒して物性を測※

・スチレン	70重量部
・n-ブチルメタクリレート	14重量部
・メタクリル酸メチル	14重量部
・メタクリル酸	2重量部
・3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンジ ターシャリブチルパーオキシケタール	8重量部
・トルエン	100重量部

以上の材料をポリマーA1と同様の反応でまず80℃に3時間、次に110℃に10時間保った後、室温に保って得られた高分子量体をポリマーA2とする。

【0051】以上で得られたポリマーA1とポリマーA2とを固形重量比でA1:A2=50:50になるようにして攪拌機付き容器に入れ、80℃に昇温した後、充★50

*樹脂中に磁性体微粉末を分散してなる分散型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が15～100μm、好ましくは20～80μmのものが好適である。

【0046】本発明のトナーを正帯電性トナーとして用いるときに好ましいキャリアは、トナーに対する荷電性、即ち表面に負帯電性の樹脂が存在するキャリアである。このような樹脂としてはポリエステル系樹脂、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、含フッ素ビニル系モノマーの単独重合体あるいは他のビニル系モノマーとの共重合体等の含フッ素系樹脂等が挙げられる。特に好ましいのは上記負帯電性樹脂被覆層を形成したキャリア、あるいは上記負帯電性樹脂中に磁性体微粉末を分散してなるキャリアが、本発明のトナーとの組み合わせにおいて帯電性の観点から好ましい。

【0047】本発明のトナーを負帯電性トナーとして用いるときは表面に正帯電性の樹脂が存在するキャリアが好ましい。このような樹脂としては、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられる。本発明を以下の実施例により、さらに詳しく説明する。

【0048】

【実施例】本実施例中、使用したバインダー樹脂は以下のようにして製造された。

※定し、下記の結果を得た。数平均分子量(Mn):2,200、重量平均分子量(Mw):4,300、Mw/Mn:1.95であった。ここで得られた低分子量体をポリマーA1とする。

【0050】

★分攪拌し、均一に混合した。次に、この混合物を加熱減圧釜に入れ、最初40℃で10mmHgから次第に昇温していき、110℃～160℃で、また減圧度も10mmHg～0.1mmHgまで変化させ、また脱溶剤の時間を任意に変えて得られた樹脂を予め3mmパスのフェザーミルにて粗粉碎し、バインダー樹脂Aを得た。数平

12

*ダーク樹脂Aを構成するモノマー成分総重量におけるメタクリル酸メチルの重量割合は7重量%であった。
【0052】

【0052】

- 60重量部
2重量部
36重量部
2重量部
8重量部

100重量部
※(Mn): 4,500、重量平均分子量/数平均分子量
(Mw/Mn): 64.3、軟化点: 128.1℃、酸価
(AV): 3KOHmg/gであった。バインダー樹脂
Bを構成するモノマー成分総重量におけるメタクリル酸
メチルの重量割合は18重量%であった。

【0054】

100重量部

- 60重量部
10重量部
26重量部
4重量部
8重量部

100重量部

★【0056】(バインダー樹脂Dの製造) 上記のポリマーA1とポリマーC2とを固形重量比でA1 : C2 = 20 : 80になるようにして攪拌機付き容器に入れ、以下、バインダー樹脂Aの製造方法と同様にしてバインダー樹脂Dを得た。数平均分子量 (M_n) : 4,000、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) : 50.0、軟化点 : 125.5°C、酸価 (AV) : 10 KOH mg/gであった。バインダー樹脂Dを構成するモノマー成分総重量におけるメタクリル酸メチルの重量割合は20.8重量%であった。

【0057】

100重量部

- 70重量部
30重量部
8重量部

100重量部

☆法と同様にしてバインダー樹脂Eを得た。数平均分子量 (M_n): 4,000、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n): 70.2、軟化点: 127.5℃、酸価 (AV): 0であった。バインダー樹脂Eを構成するモノマー成分総重量におけるメタクリル酸メチルの重量割合は0重量%であった。以上で得られたバインダー樹脂

A～Eの上記物性をまとめて以下の表1に示す。

*【表1】

【0059】

*

	Mn	Mw/Mn	軟化点 (℃)	混合重量比 (樹脂：粉体)	アクリレート 使用量(wt%)	酸価 (KOHmg/g)
バインダー樹脂A	4000	58.0	122.4	50/50	7	3
バインダー樹脂B	4500	64.3	128.1	50/50	18	3
バインダー樹脂C	4000	35.6	118.5	50/50	13	6
バインダー樹脂D	4000	50.0	125.5	20/80	20.8	10
バインダー樹脂E	4000	70.2	127.5	50/50	0	0

【0060】

実施例1

- ・バインダー樹脂A 100重量部
- ・ポリプロピレンワックス（軟化点145℃、酸価0） 4重量部
（ビスコール660P、三洋化成社製）
- ・ポリエチレンワックス（軟化点136℃、酸価0） 2重量部
（ハイワックス400P、三井石油化学社製）
- ・カーボンブラック（モーガルL、キャボット社製） 10重量部
- ・ニグロシン染料 5.0重量部
（ニグロシンベースEX、オリエント化学社製）
- ・4級アンモニウム塩 0.5重量部
（P-53、オリエント化学社製）
- ・磁性粉（フェライトMFP-2、TDK社製） 2重量部

【0061】以上の材料をヘンシェルミキサー（容量75リットル）を用いて、3000rpmで3分間混合した。この混合物をスクリー押出混練機（TEM50：東芝機械社製）により、温度120℃、供給量30kg/hr、スクリー回転数150rpmの条件で連続押出混練した後、スリット間隔1mmのプレスローラで圧延し、更にベルトクーラー上で強制水冷した。

【0062】この混練物をフェザーミル（2mmメッシュ）で粗粉砕した。粗粉砕物を機械式粉碎機（クリプトンKTM-O型、川崎重工業社製）で11μmまで微粉砕し、自然気流式分級機を備えたジェットミル（IDS-2型、日本ニューマチック社製）で粗粉のカットを行い、さらに回転ロータ式分級機（50ATP分級機、ホソカワミクロン社製）で微粉のカットを行い体積平均粒径11μmのトナー粒子を得た。

※【0063】得られたトナー粒子に疎水性シリカ（アエロジル、R974）0.15重量%を添加し、ヘンシェルミキサー（容量75リットル）を用いて1000rpmで1分間混合添加処理して、トナーを得た。

【0064】実施例2～6および比較例1～4実施例1と同様にして、トナーを調製した。但し、バインダー樹脂の種類、ポリプロピレンワックスの種類および量ならびにポリエチレンワックスの種類および量については表2または表3に示す通りである。

【0065】以上の実施例1～6および比較例1～4で得られたトナーを、以下のごとく製造したバインダー型キャリアと重量混合比（トナー：キャリア）5：95にて混合して現像剤を得た。

【0066】

（バインダー型キャリアの製造例）

成分	重量部
・ポリエステル樹脂（花王社製：NE-1110）	100
・無機磁性粉（TDK社製：MFP-2）	500
・カーボンブラック（三菱化成社製：MA#8）	2

【0067】上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉砕し、次いでシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押出混練機を用いて、押出混練した。混練物を冷却、粗粉砕後、ジェットミルで微粉砕し、さらに風力分級機を用いて分級し、体積平均粒径55μmの磁性キャリアを得た。

【0068】上記バインダー型キャリアと混合して得ら

★れた現像剤を以下の項目について評価した。

（1）スミア性

上記現像剤および複写機（EP4050：ミノルタ社製）を使用して複写し、複写紙上に定着させた後、別の未使用の複写紙を、先に得られた複写画像が形成された用紙とこすり合わせて、その未使用複写紙の汚れ具合を観察し、以下のようにランク付けを行った。

- ：ほとんど汚れが目立たなかった；
 △：若干汚れが観察されたが実用上問題がない；
 ×：全紙面に汚れがみられた。

【0069】(2) オフセット性

定着温度を変化させ得るよう改造した上記複写機を用いて複写する際、定着ローラ温度を250℃近辺まで上昇させて行き、オフセットの発生する温度により以下の通りランク付けを行った

- ：250℃でオフセット発生しない；
 △：250℃未満ではオフセット発生しない；
 ×：230℃未満でオフセット発生。

【0070】(3) フィルミング

複写機(EP4050；ミノルタ社製)を使用して連続*

*5万枚を複写した後、ハーフトーン画像とともに感光体を観察し、以下のようにランク付けを行った。

○：画像の乱れ、感光体へのトナー成分付着がともになし。

△：感光体表面の一部がうっすらとくもっているが、画像の乱れはない。

×：感光体全体がくもっており、更に画像が乱れている。

【0071】以上の評価結果を、トナーの製造条件とともに、まとめて以下の表2および表3に示す。

【0072】

【表2】

	バインダー 樹脂	ポリプロピレンワックス		ポリエチレンワックス		評価		
		種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	スミア 性	オフセッ ト性	フィルミ ング性
実施例1	A	ビスコ-#660P (145℃)(0)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	2	○	○	○
実施例2	A	ビスコ-#660P (145℃)(0)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	4	○	○	△
実施例3	A	ビスコ-#TS-200 (145℃)(3.5)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	0.5	○	○	○
実施例4	B	ビスコ-#TS-200 (145℃)(3.5)	3	ハイワックス800P (140℃)(0)	3	○	△	○
実施例5	C	ビスコ-#660P (145℃)(0)	6	ハイワックス100P (121℃)(0)	2	○	○	○
実施例6	D	ビスコ-#330P (152℃)(0)	4	ハイワックス4051E (120℃)(12)	3	○	○	○

【0073】

※ ※【表3】

	バインダー 樹脂	ポリプロピレンワックス		ポリエチレンワックス		評価		
		種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	スミア 性	オフセッ ト性	フィルミ ング性
比較例1	E	ビスコ-#330P (152℃)(0)	3	ハイワックス800P (140℃)(0)	4	○	△	×
比較例2	E	ビスコ-#330P (152℃)(0)	5	ハイワックス100P (121℃)(0)	3	○	△	×
比較例3	E	ビスコ-#330P (152℃)(0)	3	添加せず	0	×	△	○
比較例4	E	添加せず	0	ハイワックス400P (136℃)(0)	2	○	×	△

【0074】本実施例中、キャリアの平均粒径は、コー
 ルターマルチサイザー(コルター社製)を用い、28
 0μmのアパチャーチューブで測定した。トナーの平均
 粒径は同装置を用い100μmのアパチャーチューブで
 測定した。

★

40★【0075】

【発明の効果】本発明によると複写時のスミア、オフセ
 ットおよびフィルミングの発生を防止でき、トナーの流
 動性や帯電性の低下などを起こさないトナーを提供する
 ことができる。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development which is the styrene system copolymer with which binder resin converts into a monomer component, and contains a methyl methacrylate five to 30% of the weight to monomer component AUW in the toner for electrostatic-charge image development which consists of binder resin, polyethylene wax, a polypropylene wax, and a coloring agent at least, and is characterized by the range, and weight average molecular weight/number average molecular weight of 2,000-10,000 having the number average molecular weight of this styrene system copolymer in the range of 20-90.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by for the sum total addition of polyethylene wax and a polypropylene wax being 2 - 10 weight section to the binder resin 100 weight section, and the addition weight ratios of a polypropylene wax and polyethylene wax being 10:1 - 1:10.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 which the softening temperature of a polypropylene wax is 130-160 degrees C, and the softening temperature of polyethylene wax is 100-150 degrees C, and is characterized by the softening temperature of a polypropylene wax being higher than the softening temperature of polyethylene wax.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner used for developing the electrostatic-charge image formed in the photo conductor in image formation equipments, such as a copying machine and a printer.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a fixing method of image formation equipments, such as electrophotography equipment, contact heating fixing methods, such as non-contact heating fixing methods, such as a pressure fixing method, flash plate fixing, and opening fixing, and hot calender roll fixing, etc. are adopted. Since a contact heating fixing method is accelerable compared with a pressure fixing method, and thermal efficiency can be high compared with a non-contact heating fixing method, a low-temperature heat source can be used comparatively and miniaturization of equipment and saving of energy can be aimed at especially, it is the fixing method which has spread most.

[0003] In recent years, the further improvement in the speed and further energy saving are demanded from the electrophotography equipment of such a contact heating fixing method. For this reason, the low-temperature fixing property is demanded from the toner. If low-temperature fixing is realized, it can also shorten warm-up time and it not only can attain energy saving of electrophotography equipment, but can acquire more comfortable operability.

[0004] In such a contact heating fixing method, for example, some toners which constitute an image transferred on the surface of the hot calender roll at the time of fixing by the hot calender roll fixing method, and generating of the offset phenomenon with which this re-transfers to the transfer paper sent to a degree, and pollutes an image, and toner contamination within the equipment by toner scattering at the time of development had become a problem. The technique (for example, JP,49-65231,A) added in a toner as a technique of preventing an offset phenomenon, by making for example, a polypropylene wax into an offset inhibitor (release agent) is known.

[0005] Moreover, in recent years, the copying machine which carried the automatic manuscript feed gear and the double-sided reproducing unit is a criterion with the improvement in the speed and multi-functionalization of a copy rate by electrophotography. In the 2nd copy process at the time of manuscript delivery by these equipments, or a rear-face copy or a multicolor copy, the copy image front face was rubbed with the roller at the time of paper feed, and the problem of a blot and dirt being generated in an image has arisen. Also in case it takes out at a time one thing which stored two or more copy images temporarily in the copying machine in piles with a paper feed roller for the 2nd copy, the same phenomenon is seen, and deterioration of image quality is caused. It is said that the toner which has such a problem has bad smear nature. As an approach of improving smear nature, it is known that addition into the toner of polyethylene wax is effective (for example, JP,4-313762,A).

[0006] However, if an above-mentioned polypropylene wax and polyethylene wax are used together in order to improve offset nature and smear nature to coincidence, filming would occur and the new problem that the fall of the fluidity of a toner or electrification nature takes place will have occurred. In

manufacture of the toner by the method of kneading / grinding this problem is generally adopted since compatibility of polyethylene wax with binder resin is bad, it is considered to be the cause at a grinding process that a wax, especially polyethylene wax separate on a toner particle front face.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the toner for electrostatic-charge image development excellent in a fluidity or electrification nature which can prevent the smear at the time of a copy, offset, and generating of filming.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is a styrene system copolymer with which binder resin converts into a monomer component, and contains a methyl methacrylate five to 30% of the weight to monomer component AUW in the toner for electrostatic-charge image development which consists of binder resin, polyethylene wax, a polypropylene wax, and a coloring agent at least, and the number average molecular weight of this styrene system copolymer is related with the toner for electrostatic-charge image development with which the range, and weight average molecular weight/number average molecular weight of 2,000-10,000 is characterized by being in the range of 20-90.

[0009] By making a toner this configuration, even when polyethylene wax and a polypropylene wax were used together, it became possible to offer the toner for electrostatic-charge image development excellent in a fluidity or electrification nature which can prevent the smear at the time of a copy, offset, and generating of filming.

[0010] The binder resin which constitutes the toner of this invention is a styrene system copolymer which converts into a monomer component and contains a methyl methacrylate five to 25% of the weight preferably five to 30% of the weight to monomer component AUW. By using such a styrene system copolymer as binder resin, binder resin becomes hard, the reinforcement which receives rubbing also in the toner image after fixing improves, and smear-proof nature improves. Moreover, generating of fines can be suppressed at the time of grinding at the time of toner manufacture, and it is hard coming to also generate filming to the photo conductor of a toner. Even if it furthermore reduces the addition of polyethylene wax, sufficient smear-proof nature can be obtained, and generating of filming can be prevented.

[0011] further -- this invention -- setting -- as the above-mentioned styrene system copolymer -- number average molecular weight -- the range of 2,000-10,000 -- it is in the range of 2,500-8,000 preferably, and weight average molecular weight/number average molecular weight uses 20-90, and the thing that is in the range of 30-80 preferably. If number average molecular weight is smaller than 2,000, the thermal resistance of a toner will fall, and if it becomes large from 10,000, fixable will fall. Moreover, if weight average molecular weight/number average molecular weight is smaller than 20, offset-proof nature will fall, and if larger than 90, fixable will fall. Moreover, as for the softening temperature of a styrene system copolymer, it is desirable from a fixable viewpoint that it is 110-130 degrees C.

[0012] A styrene system monomer, a methyl methacrylate, and if needed, the styrene system copolymer of this invention copolymerizes these monomers and the monomer which may be copolymerized, and is compounded. In this case, what is necessary is to adjust the amount of the methyl methacrylate used and just to compound so that it may become the range which the content of the methyl methacrylate in the obtained copolymer mentioned above. Moreover, what is necessary is to mix the styrene system copolymer containing a methyl methacrylate, and the styrene system copolymer which does not contain a methyl methacrylate, to prepare binder resin, to adjust and just to mix so that it may become the range which the content of the methyl methacrylate in the binder resin after mixing (styrene system copolymer) mentioned above in this case.

[0013] As an example of the styrene system monomer which constitutes a styrene system copolymer, styrene system monomers, such as styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, and p-KURORU styrene, and the derivative of those can be mentioned, these monomers are independent, or two or more sorts can be mixed and they can be used. A styrene system monomer is preferably used at 55 - 80% of the weight of a rate 50 to 85% of the weight of the monomer component AUW which constitutes a styrene system copolymer.

[0014] As a styrene system monomer and a monomer which may be copolymerized A methyl methacrylate, methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid isopropyl, N-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, t-butyl methacrylate, Methacrylic-acid n-pentyl, methacrylic-acid isopentyl, methacrylic-acid neopentyl, Methacrylic-acid 3-(methyl) butyl, methacrylic-acid hexyl, methacrylic-acid octyl, Alkyl methacrylate ester, such as methacrylic-acid nonyl, methacrylic-acid DESHIRU, methacrylic-acid undecyl, and methacrylic-acid dodecyl; A methyl acrylate, Acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, Isobutyl acrylate, acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid n-pentyl, Acrylic-acid isopentyl, acrylic-acid neopentyl, acrylic-acid 3-(methyl) butyl, Acrylic-acid hexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid nonyl, acrylic-acid DESHIRU, Acrylic-acid alkyl ester, such as acrylic-acid undecyl and acrylic-acid dodecyl; An acrylic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic acid; Acrylonitrile, A maleate, itaconic-acid ester, a vinyl chloride, vinyl acetate, Vinyl system monomers, such as benzoic-acid vinyl, a vinyl methyl ethyl ketone, a vinyl hexyl ketone, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether, can be mentioned, these monomers are independent, or two or more sorts can be mixed and they can be used. Desirable things are alkyl methacrylate ester (carbon numbers 1-17 of an alkyl group), and acrylic-acid alkyl ester (carbon numbers 1-17 of an alkyl group).

[0015] In this invention, it is desirable to mix and use a low-molecular-weight object styrene system copolymer and a high molecular-weight object styrene system copolymer as binder resin. A low-molecular-weight object styrene system copolymer is the thing of number average molecular weight 2,000-10,000, and the weight average molecular weight/number average molecular weight 1.5-5. That to which molecular weight was adjusted so that it might face mixing with such a low-molecular-weight object styrene system copolymer, and preparing binder resin as a high molecular-weight object styrene system copolymer and the range, and weight average molecular weight/number average molecular weight of 2,000-10,000 might be [the number average molecular weight of the binder resin obtained] it in the range of 20-90 is usable.

[0016] What is necessary is just to prepare using the styrene system monomer component and this which were used by composition of the styrene system copolymer mentioned above as a high molecular-weight object styrene system copolymer, and the monomer which may be copolymerized. A styrene system monomer is preferably used 55 to 75% of the weight 50 to 80% of the weight to the monomer component AUW which constitutes a high molecular-weight object styrene system copolymer in that case. Or what is necessary is just to prepare using a styrene system monomer component and this, and the monomer that may be copolymerized like a high molecular-weight object styrene system copolymer also as a low-molecular-weight object styrene system copolymer. A styrene system monomer is preferably used 55 to 85% of the weight 50 to 90% of the weight to the monomer component AUW which constitutes a low-molecular-weight object styrene system copolymer in that case.

[0017] In this invention, it is desirable to use the styrene system copolymer which does not contain a methyl methacrylate as a monomer component as a low-molecular-weight styrene system copolymer, and to use the styrene system copolymer which contains a methyl methacrylate as a monomer component as a high molecular-weight object styrene system copolymer which mixes with this and is used.

[0018] In this case, it is desirable to make a high molecular-weight object styrene system copolymer contain a methyl methacrylate ten to 50% of the weight preferably ten to 60% of the weight to the monomer component AUW which constitutes a high molecular-weight object styrene system copolymer. By doing so, toner binder resin becomes hard, the reinforcement which receives rubbing also in the toner image after fixing improves, and smear-proof nature improves. Moreover, generating of fines can be suppressed at the time of grinding at the time of toner manufacture, and it is hard coming to also generate filming to the photo conductor of a toner.

[0019] It is desirable to make it not make a low-molecular-weight object styrene system copolymer contain a methyl-methacrylate monomer. It is because the direction which does not make a methyl-methacrylate monomer contain can secure fixable more effectively. In addition, it is not necessary to use the same monomer and can be used about a high molecular-weight object and a low-molecular-weight

object, the styrene system monomer used in each manufacture, and a desired monomer, being able to choose the monomer of arbitration.

[0020] In manufacturing a styrene system copolymer, molecular weight can be adjusted by adopting the polymerization method from the former, for example, a solution polymerization method, a bulk-polymerization method, an emulsion-polymerization method, a suspension-polymerization method, etc., and choosing suitably reaction temperature, reaction time, a catalyst, etc. at the time of composition, but it is desirable to adopt a solution polymerization method from viewpoints, such as productivity and activity ease.

[0021] By the solution polymerization method, when manufacturing a high molecular weight object and a low-molecular-weight object, the above-mentioned quantity molecular weight object specifically dissolves various monomers in the organic solvent of 100 degrees C or more of boiling points in which various monomers may be dissolved, for example, toluene, a xylene, etc., and it is manufactured under nitrogen-gas-atmosphere mind by making it react at 80-110 degrees C for 5 to 10 hours. After dissolving various monomers in toluene from a viewpoint of productivity and activity ease and making it react at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, it is desirable to make it react at 110 more degrees C for 10 hours. Moreover, the above-mentioned low-molecular-weight object dissolves various monomers in the organic solvent of 100 degrees C or more of boiling points in which various monomers may be dissolved, for example, toluene, a xylene, etc., and is manufactured under nitrogen-gas-atmosphere mind by making it react at 80-110 degrees C for 2 to 10 hours. After dissolving various monomers in toluene from a viewpoint of productivity and activity ease and making it react at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours, it is desirable to carry out a time amount reaction at 110 more degrees C for 3 hours.

[0022] The mixture of the high molecular-weight object binder resin obtained above and low-molecular-weight object binder resin is used for the binder resin used by this invention. It converts for mixing these high molecular-weight objects and a low-molecular-weight object from the monomer component AUW which constitutes the mixed binder resin which faces, and is mixed and obtained, and five to 30% of the weight, the rate of a methyl-methacrylate monomer component mixes a high molecular-weight object and a low-molecular-weight object so that it may contain five to 25% of the weight preferably.

Improvement in the smear nature accompanying improvement in the toughness of binder resin, offset nature, and filming nature is no longer attained, at less than 5 % of the weight, the addition effectiveness of a methyl methacrylate does not have the content of a methyl methacrylate, namely, if 30 % of the weight is exceeded on the other hand, the binder resin concerned will become hard too much, and it will be hard to grind, and it becomes difficult to obtain the toner particle of predetermined particle size.

[0023] In addition, in this invention, molecular weight shows the value measured with gel permeation chromatography (GPC), and softening temperature shows the value measured with the flow tester.

[0024] The acid number may be given to binder resin in order to raise the dispersibility of the polyethylene wax contained in the toner of this invention, a polypropylene wax, a coloring agent, etc. For example, the acid number is controlled by adjusting the amount of unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid (meta), and making the styrene system copolymer resin contain, and 3 - 10 KOHmg/g is preferably suitable for the value one to 30 KOHmg/g.

[0025] As for the polyethylene wax used for this invention, softening temperature uses preferably 100-150 degrees C of things of the range of 120-135 degrees C. If thermal resistance will be bad and will become easy to generate filming, if the softening temperature of this polyethylene wax is lower than 100 degrees C, and 150 degrees C is exceeded conversely, smear nature will fall. this polyethylene wax -- high density or a low consistency -- although which thing may be used, it is desirable to use high density polyethylene from a viewpoint on a smear disposition.

[0026] With polyethylene wax, it is obtained what is depended on the pyrolysis of polyethylene, for example, high pressure produced polyethylene, the high-pressure-polymerization polyethylene obtained by carrying out the radical polymerization of the ethylene with high pressure, and by carrying out the inside and low voltage polymerization of ethylene or ethylene, and the alpha olefins, such as a propylene, 1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, and 1-decene, using a transition-metals compound

catalyst further.

[0027] The polypropylene wax used for this invention has 130-160-degree C 145-155 degrees C more preferably suitable for softening temperature. If softening temperature is lower than 130 degrees C, thermal resistance not only falls, but it will become easy to generate filming. On the other hand, if higher than 160 degrees C, offset nature will fall. The polypropylene wax which has softening temperature higher than the softening temperature of the polyethylene wax used together, and when the difference uses a less than 25-degree C thing preferably, elevated-temperature offset is prevented effectively.

[0028] the sum total addition of polyethylene wax and a polypropylene wax -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 2 - 10 weight section -- 3 - 8 weight section is more preferably suitable. If there are few sum total additions of this polyethylene wax and a polypropylene wax than this, offset nature will fall, and if many [too], the fluidity of a toner will be bad and it will become easy to generate filming.

[0029] Among these, the addition weight ratios of a polypropylene wax and polyethylene wax are 10:1 - 1:10, and 10:1-1:1 are preferably suitable for them. If there are few addition weight ratios of polyethylene wax than this, it will become easy to generate filming, and if many, it will become easy for offset nature to fall.

[0030] In this invention, waxes other than a polypropylene wax and polyethylene wax, for example, carnauba wax, a SAZORU wax, a rice wax, etc. may be used together in the range which does not injure the effectiveness of this invention.

[0031] Especially the coloring agent used for this invention is not limited, can use the coloring agent conventionally used with electrophotography, and can illustrate the following. As a black pigment, carbon black, oxidization copper, a manganese dioxide, aniline black, activated carbon, a ferrite, magnetite, etc. can be used. As a yellow pigment, the chrome yellow, zinc yellow, cadmium yellow, Synthetic Ochre, mineral fast yellow, nickel titan yellow, navi RUSUI yellow, Naphthol Yellow S, the van ZAI yellow G, van ZAI yellow 10G, benzidine yellow G, benzidine yellow GR, a quinoline yellow lake, the permanent yellow NCG, Tartrazine REHEKI, etc. can be used.

[0032] As red pigments, the red chrome yellow, a molybdenum orange, permanent Orange GTR, Pyrazolone Orange, Balkan Peninsula Orange, INDA Indanthrene brilliant Orange RK, A benzidine orange G, INDA Indanthrene brilliant Orange GK, red ocher, Cadmium red, minium, and Permanent Red 4R, Lithol Red, Pyrazolone red, Watchung Red, Lake Red C, Lake Red D Brilliant carmine 6B, an eosine lake, the rhodamine lake B Alizarin lake and brilliant carmine 3B, permanent Orange GTR, Balkan Peninsula fast Orange GG, Permanent Red F4RH, permanent carmine FB, etc. can be used.

[0033] As a blue pigment, Berlin blue, cobalt blue, an alkali blue lake, a Victoria blue lake, a copper phthalocyanine blue, etc. can be used.

[0034] in addition -- although especially the addition of these coloring agents is not restrictive, either -- usually -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 20 weight section -- it is made to become 3 - 15 weight section preferably

[0035] The toner of this invention may be carrying out addition content of other additives, and may blend an electric charge control agent, magnetic powder, etc. suitably.

[0036] A negative electric charge control agent can be used [to carry out forward electric charge control of the toner] to carry out negative electric charge control of a forward electric charge control agent and the toner as an electric charge control agent. As an usable forward electric charge control agent, the Nigrosine color, a triphenylmethane color system compound, a quarternary-ammonium-salt system compound, etc. are mentioned to this invention, for example. As a triphenylmethane color system compound, the compound indicated by JP,51-11455,A, JP,59-100457,A, JP,61-124955,A, etc., for example is usable. Moreover, as a quarternary-ammonium-salt system compound, the compound indicated by JP,4-70849,A etc., for example is usable. As a negative electric charge control agent, a salicylic-acid metal complex, auriferous azo dye, a calyx allene compound, a ** boron compound, etc. are mentioned. The above-mentioned electric charge control agent is independent, or mixes [two or more sorts] and is usable, and its 0.5 - 10 weight section is desirable to the binder resin 100 weight

section as the addition.

[0037] moreover, independent [in a ferrite, magnetite, and iron powder] as magnetic powder -- or it can be mixed and used. Prevention of filming, scattering of a toner, KOBOR, etc. can prevent more effectively by making magnetic powder contain. Moreover, smear nature and offset nature are also improved further.

[0038] In order to prevent the fall of the electrification nature depended badly [distribution in the toner of magnetic powder], it is desirable 2-15m²/g and that a BET specific surface area uses the magnetic powder of 5-12m²/g preferably. The fall of the amount of electrifications arises more badly [a BET specific surface area / distribution in a toner] under at 2m²/g, and even if it exceeds 15m²/g, the fall of the amount of electrifications arises more badly [distribution in a toner] similarly.

[0039] the addition of magnetic powder -- the binder resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 20 weight section -- desirable -- 2 - 20 weight section -- it is 2 - 10 weight section more preferably. Under in 1 weight section, toner scattering occurs, toner contamination within equipment poses a problem, and if [than 20 weight sections] more, image concentration will fall by the fall of development nature.

[0040] The toner for electrostatic-charge image development of this invention can be easily manufactured by the well-known method of kneading / grinding etc., for example. The mixture which consists of other additives at least by the above-mentioned binder resin, polyethylene wax, the polypropylene wax, the coloring agent, and request is kneaded with a kneading extruder, and after carrying out cooling solidification of the kneading object, the volume mean particle diameter of 5-14 micrometers, it grinds and classifies, and a 6-12-micrometer toner particle is obtained preferably, and a plasticizer and a cleaning assistant are added by request and it is obtained. In addition, in a grinding process, once carrying out coarse grinding to 2mm or less with grinders, such as a feather mill, you may pulverize to request particle size with a mechanical grinder.

[0041] As a plasticizer added by request, a silica particle, a titanium-dioxide particle, a friend Luna particle, a magnesium fluoride particle, a silicon carbide particle, a boron carbide particle, a titanium carbide particle, a zirconium carbide particle, a boron nitride particle, a titanium nitride particle, a zirconium nitride particle, a magnetite particle, a molybdenum disulfide particle, an aluminum stearate particle, a magnesium stearate particle, a zinc stearate particle, etc. are mentioned.

[0042] In addition, as for these particles, it is desirable to carry out hydrophobing processing and to use by the silane coupling agent, the titanium coupling agent, the higher fatty acid, silicone oil, etc.

[0043] the amount of a plasticizer -- the toner 100 weight section -- receiving -- 0.05 - 5 weight section - - desirable -- **** for 0.1 - 3 weight sections -- things are desirable.

[0044] independent [in various kinds of organic particles, such as the styrene system which corned by a wet polymerization method or gaseous-phase methods, such as an emulsion polymerization, a soap free emulsion polymerization, and a nonaqueous distribution polymerization, etc., acrylic, an methacrylic system, benzoguanamine, silicone, Teflon, polyethylene, and polypropylene,] as a cleaning assistant -- or it can combine and use. An addition is usually 0.01 - 1 weight section to the toner 100 weight section.

[0045] Although the toner for electrostatic-charge image development of this invention is usable also in any of 1 component developer which does not use a carrier, and 2 component developer used with a carrier, it is desirable to use it as a 2 component developer. All of the carrier which can use a well-known carrier as a carrier used with the toner of this invention, for example, consists of magnetic particles, such as iron powder and a ferrite, the coat carrier which covered the magnetic particle front face with coating, such as resin, or the distributed carrier which comes to distribute magnetic-substance impalpable powder in binder resin are usable. As such a carrier, 15-100 micrometers of volume mean particle diameter are preferably suitable for a 20-80-micrometer thing.

[0046] A carrier desirable when using the toner of this invention as a forward electrification nature toner is a carrier with which the resin of negative electrification nature exists in the electric charge nature to a toner, i.e., a front face. As such resin, fluorine-containing resin, such as a homopolymer of polyolefine system resin, such as polyester system resin and polyethylene, tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, and a fluorine-containing vinyl system monomer or a copolymer with other vinyl system monomers, etc.

is mentioned. Especially a desirable thing has the carrier in which the above-mentioned negative electrification nature resin enveloping layer was formed, or the desirable carrier which comes to distribute magnetic-substance impalpable powder in the above-mentioned negative electrification nature resin from a viewpoint of electrification nature in combination with the toner of this invention.

[0047] When using the toner of this invention as a negative electrification nature toner, the carrier with which the resin of forward electrification nature exists in a front face is desirable. As such resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, silicone system resin, etc. are mentioned. The following examples explain this invention in more detail.

[0048]

[Example] Among this example, the used binder resin is the following, and was made and manufactured.

(Manufacture of binder resin A)

- Styrene 80 weight sections - n-butyl methacrylate 20 weight sections - benzoyl peroxide 30 weight sections - toluene The 500 weight sections [0049] First, after paying the above ingredients to the agitator, the cooling pipe, and the reaction container with a thermometer and melting them enough, oxygen was driven out through the nitrogen air current. Next, the temperature up was gradually carried out to 80 degrees C, and it maintained at 80 degrees C for 3 hours. Furthermore, to 110 degrees C, the temperature up was carried out and it maintained for 3 hours. Then, it cooled to the room temperature and the temperature was held. Only the small quantity of a product was deliquored, physical properties were measured, and the following result was obtained. (Number-average-molecular-weight Mn): It was 2,200, weight-average-molecular-weight (Mw):4,300, and Mw/Mn:1.95. Let the low-molecular-weight object acquired here be a polymer A1.

[0050]

- Styrene 70 weight sections - n-butyl methacrylate 14 weight sections - methyl methacrylate 14 weight sections - methacrylic acid 2 weight sections - 3 and 3 -- 5-trimethyl cyclohexa NONJI Eight weight sections Tertiarybutyl peroxy ketal - toluene Let the high molecular weight object which maintained at the room temperature and was acquired be a polymer A2 after keeping at 80 degrees C and first keeping the ingredient more than the 100 weight section at 110 degrees C next at the same reaction as a polymer A1 for 10 hours for 3 hours.

[0051] After it put the polymer A1 and polymer A2 which were obtained above into the container with an agitator as it was set to A1:A2=50:50 by the solid weight ratio, and they carried out the temperature up to 80 degrees C, it agitated enough and mixed to homogeneity. Next, this mixture was put into the heating reduced pressure iron pot, the temperature up was gradually carried out from 10mmHg(s) at 40 degrees C at first, it is 110 degrees C - 160 degrees C, also whenever [reduced pressure] was changed to 10mmHg(s) - 0.1mmHg, and coarse grinding of the resin which changed the time amount of desolventization into arbitration and was obtained was beforehand carried out with the feather mill of 3mm pass, and binder resin A was obtained. (Number-average-molecular-weight Mn): 4,000, weight average molecular weight / number-average-molecular-weight (Mw/Mn):58.0, softening temperature: They were 122.4 degrees C and acid-number (AV):3 KOHmg/g. The weight rate of the methyl methacrylate in the monomer component AUW which constitutes binder resin A was 7 % of the weight.

[0052]

(Manufacture of binder resin B)

- Styrene 60 weight sections - n-butyl methacrylate Two weight sections - methyl methacrylate 36 weight sections - methacrylic acid 2 weight sections - 3 and 3 -- 5-trimethyl cyclohexa NONJI Eight weight sections Tertiarybutyl peroxy ketal - toluene Let the high molecular weight object which maintained at the room temperature and was acquired be polymer B-2 after keeping at 80 degrees C and first keeping the ingredient more than the 100 weight section at 110 degrees C next at the same reaction as a polymer A1 for 10 hours for 3 hours.

[0053] An above-mentioned polymer A1 and above-mentioned polymer B-2 were put into the container with an agitator, as it was set to A1:B-2=50:50 by the solid weight ratio, and binder resin B was hereafter obtained like the manufacture approach of binder resin A. (Number-average-molecular-weight

Mn): 4,500, weight average molecular weight / number-average-molecular-weight (Mw/Mn):64.3, softening temperature: They were 128.1 degrees C and acid-number (AV):3 KOHmg/g. The weight rate of the methyl methacrylate in the monomer component AUW which constitutes binder resin B was 18 % of the weight.

[0054]

(Manufacture of binder resin C)

- Styrene 60 weight sections - n-butyl methacrylate Ten weight sections - methyl methacrylate 26 weight sections - methacrylic acid 4 weight sections - 3 and 3 -- 5-trimethyl cyclohexa NONJI Eight weight sections Tertiarybutyl peroxy ketal - toluene Let the high molecular weight object which maintained at the room temperature and was acquired be a polymer C2 after keeping at 80 degrees C and keeping the ingredient more than the 100 weight sections at 110 degrees C next first at the same reaction as a polymer A1 for 10 hours for 3 hours.

[0055] An above-mentioned polymer A1 and an above-mentioned polymer C2 were put into the container with an agitator, as it was set to A1:C 2= 50:50 by the solid weight ratio, and binder resin C was hereafter obtained like the manufacture approach of binder resin A. (Number-average-molecular-weight Mn): 4,000, weight average molecular weight / number-average-molecular-weight (Mw/Mn):35.6, softening temperature: They were 118.5 degrees C and acid-number (AV):6 KOHmg/g. The weight rate of the methyl methacrylate in the monomer component AUW which constitutes binder resin C was 13 % of the weight.

[0056] (Manufacture of binder resin D) An above-mentioned polymer A1 and an above-mentioned polymer C2 were put into the container with an agitator, as it was set to A1:C 2= 20:80 by the solid weight ratio, and binder resin D was hereafter obtained like the manufacture approach of binder resin A. (Number-average-molecular-weight Mn): 4,000, weight average molecular weight / number-average-molecular-weight (Mw/Mn):50.0, softening temperature: They were 125.5 degrees C and acid-number (AV):10 KOHmg/g. The weight rate of the methyl methacrylate in the monomer component AUW which constitutes binder resin D was 20.8 % of the weight.

[0057]

(Manufacture of binder resin E)

- Styrene 70 weight sections - n-butyl methacrylate 30 weight sections - 3 and 3 -- 5-trimethyl cyclohexa NONJI Eight weight sections Tertiarybutyl peroxy ketal - toluene Let the high molecular weight object which maintained at the room temperature and was acquired be a polymer E2 after keeping at 80 degrees C and keeping the ingredient more than the 100 weight sections at 110 degrees C next first at the same reaction as a polymer A1 for 10 hours for 3 hours.

[0058] An above-mentioned polymer A1 and an above-mentioned polymer E2 were put into the container with an agitator, as it was set to A1:E2=50:50 by the solid weight ratio, and binder resin E was hereafter obtained like the manufacture approach of binder resin A. (Number-average-molecular-weight Mn): 4,000, weight average molecular weight / number-average-molecular-weight (Mw/Mn):70.2, softening temperature: It was 127.5 degrees C and acid-number (AV):0. The weight rate of the methyl methacrylate in the monomer component AUW which constitutes binder resin E was 0 % of the weight. The above-mentioned physical properties of binder resin A-E obtained above are collectively shown in the following table 1.

[0059]

[Table 1]

	Mn	Mw/Mn	軟化点 (℃)	混合重量比 (モノマー : 重合剤)	メチルメタクリレート 使用量(wt%)	酸価 (KOHmg/g)
バインダー樹脂 A	4000	58.0	122.4	50/50	7	3
バインダー樹脂 B	4500	64.3	128.1	50/50	18	3
バインダー樹脂 C	4000	35.6	118.5	50/50	13	6
バインダー樹脂 D	4000	50.0	125.5	20/80	20.8	10
バインダー樹脂 E	4000	70.2	127.5	50/50	0	0

[0060]

Example 1 - binder resin A The 100 weight sections - polypropylene wax (145 degrees C of softening temperatures, acid number 0) Four weight sections (P bis-calc 660 Mitsuhiko formation shrinkage make)
- Polyethylene wax (136 degrees C of softening temperatures, acid number 0) Two weight sections (yes, wax 400P, Mitsui petrochemical company make)

- Carbon black (the mho gal L, Cabot Corp. make) Ten weight sections - Nigrosine color The 5.0 weight sections (made in [ORIENT chemistry company] the Nigrosine base EX)

- Quarternary ammonium salt The 0.5 weight sections (P-53, the ORIENT chemistry company make)

- Magnetic powder (ferrite MFT-2, TDK Corp. make) Two weight sections [0061] The above ingredient was mixed for 3 minutes by 3000rpm using the Henschel mixer (capacity of 75l.). With the screw extrusion kneading machine (TEM50: Toshiba Machine Co., Ltd. make), after carrying out continuous extrusion kneading on condition that the temperature of 120 degrees C, the amount of supply of 30kg / hr, and screw-speed 150rpm, this mixture was rolled out by the press roller with a slit spacing of 1mm, and carried out compulsion water cooling on the belt cooler further.

[0062] Coarse grinding of this kneading object was carried out with the feather mill (2mm mesh). The coarse-grinding object was pulverized to 11 micrometers with the mechanical grinder (a krypton KTM-O mold, Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make), coarse powder was cut with the jet mill (IDS-2 mold, Japanese pneumatic company make) equipped with the natural air-current type classifier, fines were further cut with a rotation Rota style classifier (50ATP classifier, Hosokawa Micron CORP. make), and the toner particle with a volume mean particle diameter of 11 micrometers was obtained.

[0063] 0.15 % of the weight (Aerosil, R974) of hydrophobic silicas was added to the obtained toner particle, mixed addition processing was carried out for 1 minute by 1000rpm using the Henschel mixer (capacity of 75l.), and the toner was obtained.

[0064] The toner was prepared like examples 2-6 and one to example of comparison 4 example 1. However, it is as the class and amount of the class of binder resin, the class of polypropylene wax, an amount, and polyethylene wax being shown in Table 2 or 3.

[0065] the binder mold carrier which manufactured as the following the toner obtained in the above examples 1-6 and examples 1-4 of a comparison, and weight -- it mixed with the mixing ratio (toner: carrier) 5:95, and the developer was obtained.

[0066]

(Example of manufacture of a binder mold carrier)

** Part The weight section and polyester resin (Kao [Corp.] make: NE-1110) 100 and inorganic magnetism powder (TDK [Corp.] make: MFT-2) 500 and carbon black (Mitsubishi Kasei [Corp.] make: MA#8) 2 [0067] The Henschel mixer mixed and ground the above-mentioned ingredient enough, and extrusion kneading was carried out using the extrusion kneading machine subsequently to 180 degrees C of cylinder parts, and 170 degrees C of cylinder head sections set up. The kneading object was pulverized with the jet mill after cooling and coarse grinding, it classified using the pneumatic elutriation machine further, and the magnetic carrier with a volume mean particle diameter of 55 micrometers was obtained.

[0068] The developer which was mixed with the above-mentioned binder mold carrier, and was obtained was evaluated about the following items.

(1) After copying using the smear nature above-mentioned developer and the copying machine (EP4050; Minolta Co., Ltd. make) and making it established on tracing paper, another intact tracing paper was rubbed with the form with which the copy image which was able to be obtained first was formed, the dirt condition of the intact tracing paper was observed, and it ranked as follows.

O : dirt was hardly conspicuous.;

** : Although dirt was observed a little, it is satisfactory practically.;

x : Dirt was seen in the whole space of a newspaper side.

[0069] (2) In case it copies using the above-mentioned copying machine converted so that offset nature fixing temperature might be changed, make it go up to nearly 250 degrees C, go, and don't carry out

offset generating of the fixing roller temperature at O:250 degree C which ranked with the temperature which offset generates as follows.;

** : Less than [250 degree C], don't carry out offset generating.;

x : It is offset generating less than [230 degree C].

[0070] (3) After copying 50,000 continuation using a filming copying machine (EP4050; Minolta Co., Ltd. make), the photo conductor was observed with the halftone image and it ranked as follows.

O : both the turbulence of an image and toner component adhesion in a photo conductor are nothing.

** : Although a part of photo conductor front face has become cloudy slightly, there is no turbulence of an image.

x : The whole photo conductor has become cloudy and the image is confused further.

[0071] The above evaluation result is collectively shown in the following Table 2 and 3 with the manufacture conditions of a toner.

[0072]

[Table 2]

	バインダー 樹脂	ポリプロピレンワックス		ポリエチレンワックス		評価		
		種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	スミ 性	オフセッ ト性	フィルム 性
実施例1	A	ビスコール660P (145℃)(0)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	2	○	○	○
実施例2	A	ビスコール660P (145℃)(0)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	4	○	○	△
実施例3	A	ビスコールTS-200 (145℃)(3.5)	4	ハイワックス400P (136℃)(0)	0.5	○	○	○
実施例4	B	ビスコールTS-200 (145℃)(3.5)	3	ハイワックス800P (140℃)(0)	3	○	△	○
実施例5	C	ビスコール660P (145℃)(0)	6	ハイワックス100P (121℃)(0)	2	○	○	○
実施例6	D	ビスコール330P (152℃)(0)	4	ハイワックス4051E (120℃)(12)	3	○	○	○

[0073]

[Table 3]

	バインダー 樹脂	ポリプロピレンワックス		ポリエチレンワックス		評価		
		種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	種(軟化点) (酸価)	添加 量(重 量部)	スミ 性	オフセッ ト性	フィルム 性
比較例1	E	ビスコール330P (152℃)(0)	3	ハイワックス800P (140℃)(0)	4	○	△	×
比較例2	E	ビスコール330P (152℃)(0)	5	ハイワックス100P (121℃)(0)	3	○	△	×
比較例3	E	ビスコール330P (152℃)(0)	3	添加せず	0	×	△	○
比較例4	E	添加せず	0	ハイワックス400P (136℃)(0)	2	○	×	△

[0074] The mean diameter of a carrier was measured by the 280-micrometer aperture tube among this example using the coal tar multi-sizer (coal tar company make). The mean diameter of a toner was measured by the 100-micrometer aperture tube using this equipment.

[0075]

[Effect of the Invention] According to this invention, the smear at the time of a copy, offset, and generating of filming can be prevented, and the toner which causes neither the fluidity of a toner nor the fall of electrification nature can be offered.

[Translation done.]